

## Тұрақтылар

Авогадро саны, $N_A$	$6.022 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Элементар заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19}$ Кл
Әмбебап газ тұрақтысы, $R$	$8.314$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Фарадей тұрақтысы, $F$	$96\,485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Планк тұрақтысы, $h$	$6.626 \times 10^{-34}$ Дж с
Кельвиндегі температура (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10}$ м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Республикалық химия олимпиадасы

Қорытынды кезең (2022-2023).

10-сыныпқа арналған ресми тапсырмалар жинағы.

## Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2022-2023 жылғы республикалық олимпиаданың есептер жинағы берілді. Төмендегі нұсқаулар мен ережелердің барлығын **мұқият** оқып шығыңыз. Олимпиада тапсырмаларын орындау үшін сізде **5 астрономиялық сағат (300 минут)** беріледі. Сіздің жалпы нәтижеңіз - тапсырмалардың ұпай санын ескере отырып, әрбір тапсырма бойынша ұпайлар сомасы болып табылады.

Сіз шимайпарақта есептерді шеше аласыз, бірақ барлық шешімдерді жауап парақтарына көшіруді ұмытпаңыз. **Арнайы белгіленген жолақтардың ішіне жазған шешімдер ғана тексеріледі.** Шимайпарақтар **тексерілмейді.** Шешімдерді жауап парақтарына көшіру үшін сізге **қосымша уақыт берілмейтінін** ескеріңіз.

Сізге графикалық немесе инженерлік калькуляторды пайдалануға **рұқсат етіледі.**

Сізге кез келген анықтамалық материалдарды, оқулықтарды немесе жазбаларды пайдалануға **тыйым салынады.**

Сізге ішкі жадты немесе интернеттен жүктеп алынған мәтіндік, графикалық және аудио пішімінде ақпаратты сақтауға қабілетті кез келген байланыс құрылғыларын, смартфондарды, смарт сағаттарды немесе кез келген басқа гаджеттерді пайдалануға **тыйым салынады.**

Осы тапсырмалар жинағына кірмейтін кез келген материалдарды, соның ішінде периодтық кесте мен ерігіштік кестесін **пайдалануға рұқсат етілмейді.** **Мұқаба бетінде** периодтық жүйенің нұсқасы беріледі. Кесетеді көрсетілген атомдық массалардың дәл міндерін қолданыңыз.

Кезең соңына дейін олимпиаданың басқа қатысушыларымен сөйлесуге **рұқсат етілмейді.** Ешбір материалдарды, соның ішінде кеңсе керек-жарақтарын өзара алмаспаңыз. Кез келген ақпаратты жеткізу үшін ымдау тілін қолданбаңыз.

Осы ережелердің кез келгенін бұзғаныңыз үшін сіздің жұмысыңыз **автоматты түрде 0 ұпаймен** бағаланады және бақылаушылар сізді аудиториядан шығаруға құқылы.

Жауап парақтарыңызға шешімдерді **анық** әрі **түсінікті** етіп жазыңыз. Қорытынды жауаптарды қарындашпен дөңгелектеу ұсынылады. **Өлшем бірліктерін көрсетуді ұмытпаңыз (өлшем бірліктері жазылмаған жауап есептелмейді).** Маңызды сандар бар екені есіңізде болсын.

Тапсырмалар жинағында сандардың бөлшектік бөлігі ондық түрде **нүктемен бөлінетін түрде** берілген.

Сәйкес есептерді бермей шешімнің соңғы нәтижесін ғана көрсетсеңіз, онда жауап дұрыс болса да **0 ұпай** аласыз.

Бұл олимпиаданың шешімдері [www.qazcho.kz](http://www.qazcho.kz) сайтында жарияланады. Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар [www.qazolymp.kz](http://www.qazolymp.kz) сайтында берілген

## №1 Есеп. Қыздыру

1.1	Барлығы	Үлесі(%)
15	15	7

Мыс пен күміс құймасының үлгісі 54.31 мл қышқылдың массалық үлесі 15% және тығыздығы  $1.083 \text{ г мл}^{-1}$  азот қышқылының ерітіндісінде ерітті, нәтижесінде тығыздығы  $1.339 \text{ г л}^{-1}$  (қ.ж.) газ бөлінді. Алынған ерітіндіге массасы 10 г мырыш пластинкасы салынды. Барлық химиялық реакциялар аяқталған соң пластинканың массасы 2.568 г-ға ұлғайды, ал ерітіндінің массасы дәл сол мәнге азайды. Бастапқы құймадағы металдардың массалық үлестерін анықтаңыз.

## №2 Есеп. Белгісіз қосылыстар мен комплекстер

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Барлығы	Вес (%)
8	4	2	4	3	2	5	3	31	9

А қатты заты **Б** тұзының күшті ерітіндісімен ауа үрлеп тұрған кезде әрекеттескенде 25.18% азоттан, 5.44% сутегіден, 21.57% оттегіден, 15.93% хлордан тұратын **В** түзіледі. **В** қышқылдармен әрекеттескенде кейбір комплекстерді алудың ыңғайлы көзі болып табылады: осылайша, мысалы, тұз қышқылымен әрекеттескенде ол **Г** құрамының мүмкін екі изомерінің бірін түзеді. **В** және **Г**-ның орталық атомдарының координация сандары бірдей, ал ішкі сферадағы лигандтарының сандары 1 санға ерекше. **Б** тұзы 4 элементтен тұрады және қыздырғанда қатты қалдықсыз, ауа бойынша тығыздығы 0.828-ге тең газ қоспасына ыдырайды. Газ қоспасын барит суына өткізгенде қышқылдарда ерітін ақ тұнба тұнады.

1. **А, Б, В және Г**-ны анықтаңыз; егер 0.100 г **А** ерітіндісі күміс нитратымен суда әрекеттескенде  $\text{NH}_3$  ерітіндісінде ерітін 172.8 г ақ тұнба түзілетіні белгілі болса, **В** және **Г**-ның синтездерінің реакция теңдеулерін жазыңыз.
2. **В** және **Г**-ның күміс нитратымен реакция теңдеулерін жазыңыз. Олардың құрамындағы комплекс бөлшектер лиганд алмасу реакцияларына кинетикалық инертті екенін ескеріңіз.
3. **Г** тұзының катионының геометриясын көрсетіп, құрылымдық формуласын бейнелеңіз. Осы тәсілмен алынатын изомерді ғана бейнелеу қажет екенін ескеріңіз!

**Д** комплекс қосылысы **Д** қосылысының құрамындағы металлды кейбір биомолекулалармен байланыстыру моделін жасауда кейбір жұмыстар барысында қолданылған. **Д** нейтрал комплекстің (яғни **Д**-дағы комплекс бөлшек зарядталмаған) кристаллогидраты болып табылады. Ол **В** мен **Г**-дағы сол металл және дәл сол тотығу дәрежесін қамтиды, және **В**-дағыдай көпдентатты лигандтарды, сонымен қатар, сол мөлшерде қамтиды. Одан бөлек,  $\text{D H}_x\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  қатарынан шыққан полифосфор қышқылмен ішінара депротондалған бидентатты лигандын қамтиды.

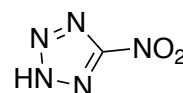


Рис. 1: 5-нитротетразол

4. Егер элементар ұяшығының көлемі  $624.71 \text{ \AA}^3$ -ге тең кристалдық тор түзсе, **Д**-ның формуласын анықтаңыз,  $\rho(\text{Д}) = 2.123 \text{ г см}^{-3}$ , әр ұяшық **Д**-ның 2 формулалық бірлігін қамтиды.
5. **Д**-дағы бидентат лиганд 7 атомнан және одан артықтан тұратын циклдер түзбейтіндей координацияланатыны белгілі. **Д** комплексінің құрылымдық формуласын бейнелеңіз (гидратты суды ескермеңіз).
6. **Д** үшін изомерияның қай түрі мүмкін? Қысқаша түсіндіріңіз.

Комплекстерді синтездеу үшін бастапқы қосылыс ретінде **Г**-ны қолдану едәуір күрделі лигандтар жағдайында да тиімділік көрсетті. **Г**-ны 60% хлор қышқылымен өңдегенде ерітіндіде 2 су молекуласынан тұратын комплекс катион **Е** түзілді. 5-нитротетразол натрий тұзын қосқанда (оның бейтарап түрі суретте бейнеленген) **Ж** комплексі түзілді, ондағы азоттың массалық үлесі 43.14%-ды құрайды.

7. **Е** катионының, **Ж** затының формулаларын анықтаңыз.
8. Берілген реакцияда **Ж**-ның термодинамикалық тұрақтырақ, стерикалық кернеуі азырақ изомері алынғаны қызық. Геометриясын көрсете отырып, **Ж**-ның құрылымын бейнелеңіз

### №3 Есеп. Зергерлік жұмыс

3.1	Барлығы	Үлесі(%)
11	11	9

Үш металмен бір апта бойы үзіліссіз жұмыс жасағаннан кейін зергер жұмыс орнын жинастырмақ болады. Алайда әріптестері заттардың беттеріндегі шаңды сүртіп шығуға кеңес береді, себебі ол жиі жұмыс жасаған металдардың ұсақ бөлшектері болуы мүмкін. Зергер кеңеске құлақ асады: барлық шаңды тигельге жинап, қоспаны таразыға тартты. Электронды таразының көрсеткен мәні — 5.000 г.

Алдымен, зергер қоспаны 20% азот қышқылымен өңдеді, нәтижесінде қоспаның бір бөлігі еріп кетті және ерітінді ашық көк түске боялды. Фильтрациядан кейін ол алынған ерітіндімен жұмыс жасамақ болады. Алдын ала бейтараптандырып, зергер оған 1.000 г сұйық сынап құяды және оны бірнеше сағатқа қалдырады. Қайта оралғанда ол ашық көк ерітіндіні филтрлеп, қатты қалдықтар таразыға тартты, оның массасы 1.060 г болды. Кейін, зергер массасы 3.055 г бірінші филтратқа оралып, оны тигельде балқытуды шешті. Балқытқаннан кейін тигельде жұмсақ түсті металдың бөлшегі қалып қалды, зергер оны 20 г ( $\omega_{HNO_3} = 0.15$ ,  $\omega_{HCl} = 0.3$ ) царь арағының көмегімен тазаламақ болады. Металлды еріткеннен кейін, ерітіндінің массасы 0.0475 г-ға азайды. Бөлмені реттегеннен кейін алынған қоспаның массалық құрамын есептеңіз. Массаларды ондық бөлгіштен кейін 3 белгіге дейінгі дәлдікпен жазыңыз. Қышқылдарда металдар ғана ериді деп санаңыз.

Жоғарыдағы есепті шешу үшін металдардың келесі белсенділік қатарын қолданыңыз:

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----

### №4 Есеп. Араластырдық

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Барлығы	Үлесі(%)
2	1	2	1	4	4	14	11

Бұл есепте біз екі сұйықтықты араластырудағы термодинамикалық эффектерді зерттейтін боламыз. Егер  $\nu_A$  моль Аны  $\nu_B$  моль В-мен араластырса, энтропия өзгерісі құрайды:

$$\Delta_{mix}S = -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (1)$$

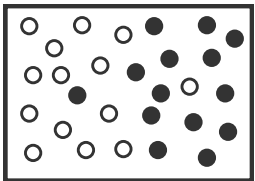
мұндағы,  $n = \nu_A + \nu_B$ , а  $\chi_A, \chi_B$  - А мен В-ның мольдік үлестері.

- 1 моль этанолды 3 моль сумен араластырғандағы энтропия өзгерісін есептеңіз. Этанол орнына метанолды, ал су орнына дихлорметанды алса, энтропия өзгерісі қаншалықты өзгереді?

Идеал ертінділер үшін энтальпия өзгерісі араластыру барысында нөлге тең ( $\Delta_{mix}H = 0$ ), бұл тек молекулалар арасындағы өзара әрекет болмаған шартта ғана емес, бірақ сонымен қатар, А-А (А молекуласының басқа А молекуласымен) және В-В әрекеттесу энергиясының арифметикалық ортасы А-В-ның әрекеттесу энергиясына тең болған жағдайда да жұмыс істейді. Мұндай шарт өте ұқсас молекулалар араласқанда орындалады.

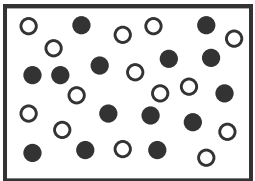
- 298 К-де 1 моль толуолды 3 моль бензолмен араластырғандағы Гиббс энергиясының өзгерісінің есептеңіз.

Разделенное состояние



$\Delta_{mix}S = \nu_A R(0.07 \ln 0.07 + 0.93 \ln 0.93) + \nu_B R(0.93 \ln 0.93 + 0.07 \ln 0.07)$

Смешанное состояние



$\Delta_{mix}S = -(\nu_A + \nu_B)R(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5)$

3. Теңдеу (1) диффузия неліктен болатынын түсіндіруге мүмкіндік береді. Диффузия үдерісін бөлінген күйден (жоғарыдағы суретті қараңыз) араласқан күйге өту ретінде модельдеуге болады. Жоғарыдағы суреттің конфигурациясы үшін (яғни,  $\Delta_{mix}S$  үшін берілген өрнекті қолдана отырып) үдеріс кенет (спонтанды) екенін көрсетіңіз.

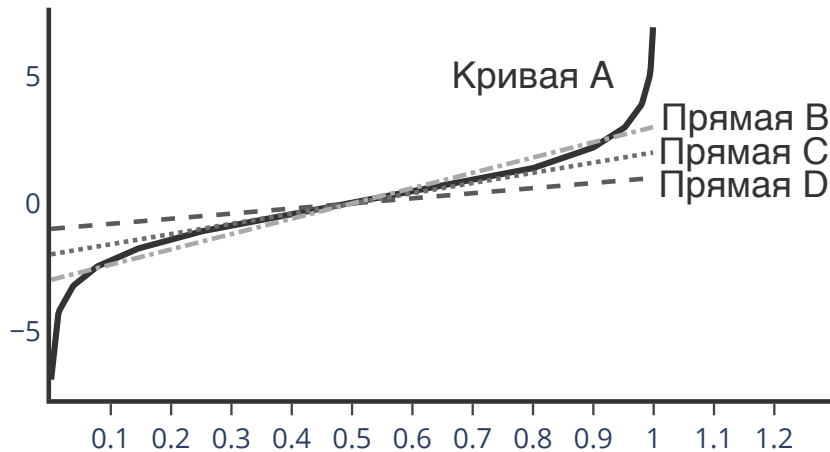
Идеал емес ерітінділер үшін энтальпия өзгерісі  $\Delta_{mix}H = n\xi RT\chi_A\chi_B$  ретінде анықталады, мұндағы  $\xi$  (кси) - А-В әрекеттесуінің энергиясын А-А мен В-В әрекеттесу энергиялары арқылы көрсететін өлшемсіз параметр.

4. Егер А-А мен В-В әрекеттесулеріне қарағанда А-В әрекеттесуі энергия бойынша ұнамдырақ болса,  $\xi$ -дің таңбасы қандай болмақ?

$\Delta H \neq 0$ -ті ескере отырып саналған  $\Delta_{mix}G$  үшін сындық нүктелері теңдеу (2)-мен анықталады:

$$\ln \frac{\chi_A^*}{1 - \chi_A^*} = -\xi (1 - 2\chi_A^*) \quad (2)$$

Теңдеу (2) трансцендентті теңдеу болып табылады, яғни, оның аналитикалық жолмен шығару амалдары жоқ. ( $\chi_A^* \neq 0.5$ )-дің тривиал емес түбірін табу үшін графикалық тәсілді қолданайық; теңдеу (2)-нің сол жақ бөлігін бөлек және  $\xi$ -дің түрлі мәндері үшін оң жақ бөлігін бөлек салайық.



5. Жоғарыдағы суретте (абсциссалар осінде А-ның мольдік үлесі  $\chi_A$  салынған)  $y = \ln \chi_A/(1 - \chi_A)$ ,  $y = -(1 - 2\chi_A)$ ,  $y = -2(1 - 2\chi_A)$  және  $y = -3(1 - 2\chi_A)$  функциялары көрсетілген. А қисығына қай функция сәйкес келеді? В-D түзулеріне ше?  $\xi = 3$  болғанда теңдеу (2)-нің қандай түбірлері бар? Жауаптар парағына  $\xi = 4, 5, 6$  болғандағы  $y = -\xi(1 - 2\chi_A)$  функциясының графиктерін салыңыз.

Теңдеу (2)-нің түбірлерінің физикалық мағынасын түсіну үшін Гиббс энергиясы  $\chi_A = 0.5$ -те, егер бұл жалғыз түбірі болса, және егер басқа да түбірлері болса,  $\chi_A \neq 0.5$ -те минимумға жететінін байқауымыз қажет. Басқашалап айтқанда, идеал емес ерітінділерде энергия бойынша минимум реттелген күйде көбірек бақылана алады! Мұндай жүйелер тұрмыста да (судағы майдың тамшылары), ғылыми дамудың шекарасында да кездеседі: 2000-шы жылдардың соңына қарай конфокалды құралдардың дамуы аталмыш мембранасыз органеллалардың, яғни сұйықтық-сұйықтық фазаларының бөлінуі өтетін тірі жасушалардың бөліктері, бар екенін дәлелдеді. Мембранасыз органеллаларға, мысалы, транскрипция мен трансляцияда маңызды рөл ойнайтын ядрошық, Р-денелері мен Р-түйіршіктері жатады.

6.  $\xi RT$  шамасы А-В әрекеттесуінің А-А және В-В әрекеттесулеріне қарағанда қаншалықты энергетикалық ұнамдырақ екенін көрсетеді. Осы шаманың адам ағзасында (температураны  $37^\circ\text{C}$ -қа тең деп алыңыз) сұйықтық-сұйықтық фазаларының бөлінуі орын алғандағы минимум мәнін есептеңіз және бұл мәнді сутектік байланыс энергиясымен ( $5 \text{ ккал моль}^{-1}$ ) салыстырыңыз. Қандай қорытынды жасай аласыз?

## №5 Есеп. Кинетикалық модельдер

5.1	5.2	5.3	5.4	Барлығы	Үлесі(%)
1	1	1	5	8	11

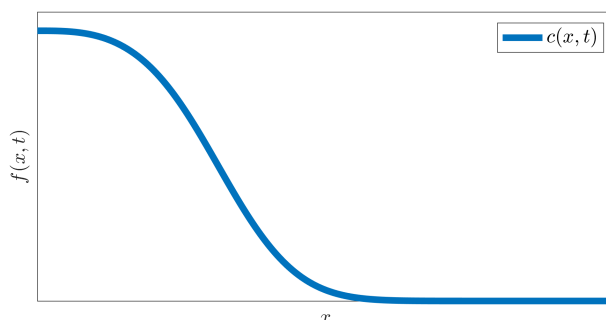
Жасөспірім химиктердің көбінің мәселесі кинетикалық теңдеулер бір заттар екінші заттарға айналатын процестерді ғана сипаттайды деген пікірде жатыр. Алайда химиялық реакциялар кез келген динамикалық жүйені аналитикалық түрде сипаттай алатын дифференциалдық теңдеулерден жүйелерді қолданудың дербес жағдайы ғана. Бұл есепте Сізге кеңінен химиялық кинетикадан танымал теңдеулер жасушалық тасымалды сипаттуға қалай тиімді қолданылатынын қарастыру ұсынылады.

Кез келген ағзадағы қарапайым тасымал — диффузия, және әрбір табиғи құбылыс секілді ол да теңдеумен сипатталады, ол Фиктің бірінші заңы деген атпен танымал (қарапайымдылық үшін өрнек бірөлшемді жағдайға дейін ықшамдалды)

$$\phi(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Мұндағы,  $\phi(x, t)$  — диффузия ағымы (diffusion flux), оның таңбасы  $x$  координатасына қатысты диффузияның бағытына сәйкес келеді,  $D$  — диффузияның сандық коэффициенті, ал  $C(x, t)$  — анықталған  $t$  уақыт сәтіндегі анықталған  $x$  координатасындағы зат концентрациясы.  $\partial/\partial x$  таңбасы  $t$  константа деп ала отырып,  $x$ -дан  $C(x, t)$ -ның туындысын алу дегенді білдіреді.

1. Фиктің бірінші заңындағы диффузия ағымы  $\phi(x, t)$ -дің өрнегінде  $x$  координатасы бойынша концентрация градиентінің теріс таңбасы нені білдіреді?
2. Егер қандай да бір зат бірөлшемді ыдыста біркелкі үлестірілгені (барлық  $x$  координаталары үшін зат концентрациясы бірдей) белгілі болса, онда берілген жүйе үшін  $\phi(x, t)$  диффузия ағымының мәні туралы қандай тұжырым жасауға болады?
3. Төменде қандай да бір жүйе үшін  $C(x, t)$  концентрация профилі келтірілген. Сәйкесінше  $\phi(x, t)$  диффузия ағымын сұлба ретінде бейнелеңіз. Төменде берілген графиктің үстінен бейнелеуге болады. Функцияның сандық мәндерінің қатынасы маңызды емес — функция түрін дұрыс анықтау ғана қажет  $\phi(x, t)$ .



Кейбір жүйелердің кішкентайлығы сонша, оларға квазиастационарлы жуықтау (steady state approximation) қолданылмалы, ол диффузия ағымы  $\phi(x, t)$  тұрақты шама ретінде қолданылады дегенді білдіреді. Мұндай жүйенің мысалына жасушалық мембраны жатқызуға болады. Есептеулерді қарапайымдату үшін ары қарай бірөлшемді әлемдеміз деп санаймыз және сондықтан жасуша да, жасушадан тыс орта да, мембрана да бірөлшемді деп қабылданады.

Сізге жасушалық мембрананың ені,  $d$ , мембрана ішіндегі диффузияның коэффициенті,  $D$ , жасуша ішіндегі диффузияланбалы заттың концентрациясы,  $C^{in}$ , және жасуша сыртындағы диффузияланбалы заттың концентрациясы,  $C^{out}$ , белгілі деп саналық. Сонымен қатар, тепе-теңдіктің ең қарапайым формасы бола отырып, мембрана сыртындағы диффузияланбалы заттың және мембрананың өзінің ішіндегі шекара айналасындағы заттың концентрациялары қалай қатынасатынын көрсететін  $k$  үлестірім коэффициентінің бағамы да белгілі:

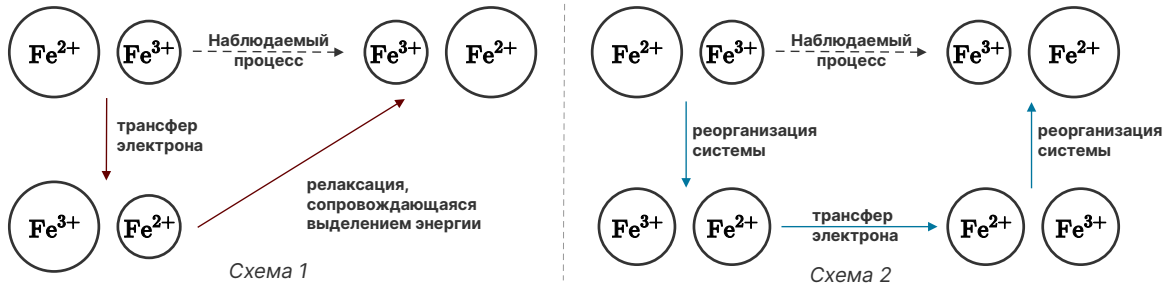
$$k = \frac{C(x=0, t)}{C^{in}} = \frac{C(x=d, t)}{C^{out}}$$

4. Мембрана ішіндегі диффузия ағымы  $\phi(x, t)$ -дің мәнін бағалауға арналған өрнекті қорытып шығарыңыз.

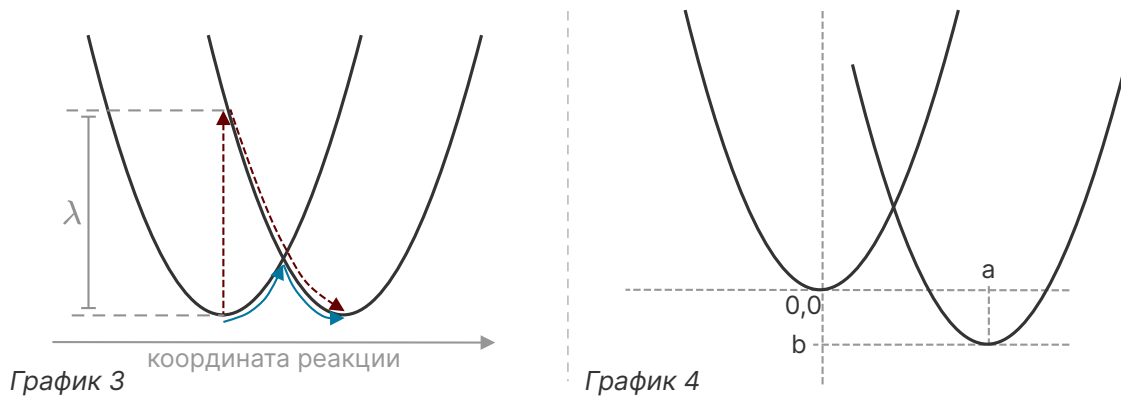
## №6 Есеп. Нобель сыйлығының геометриясы

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Барлығы	Үлесі(%)
1	2	3	3	6	15	11

Бұл есепте біз  $y = x^2$  қарапайым параболалық функцияның қолданысы химия бойынша Нобель сыйлығын алуға қалай алып келе алатынын көретін боламыз. Екі центр арасында электрон трансфер реакциясы өтіп жатыр делік, мысалы, темір (II) мен темір (III) арасында. Бұл үдерісті қалай модельдеуге болады? Бірінші, интуитивті нұсқа, *Сұлба 1*-де көрсетілген. Франк-Кондонның принципі бойыншы электронның трансфері атомдардың релаксациясына (бұл үдеріс вертикаль трансфер деп аталады) қарағанда тезірек жүреді. Нәтижесінде аралық күй пайда болады, ондағы  $Fe^{3+}$  ионы тым үлкен радиусқа, ал  $Fe^{2+}$  ионы тым кішкентай радиусқа ие. Тепе-тең иондық радиустарға дейінгі релаксация энергияны босатумен қатар жүреді (аталмыш реорганизация энергиясы,  $\lambda$ ). Бірақ бұл энергия қайдан алынады?



Энергияны сақтау заңын бұзбау үшін, үдеріс үш кезеңмен модельделеді (*Сұлба 2*): энергияны жұтумен жүретін жүйені реорганизациялау, электрон трансфері, энергияны бөлумен жүретін релаксация.



Үдерістің энергетикасын зерттейік. Жүйенің энергиясын параболалық функциямен модельдеуге болады. Гипотеза жүзінде *сұлба 1* бойынша электрон трансфері *график 3*-те (вертикаль бағыт еркін энергияға сәйкес) пунктирлі бағдаршалармен көрсетілген. Қарапайым бағдарлар *сұлба 2* бойынша электрон трансферін көрсетеді. *график 4*-те жалпы жағдайдағы үдеріс көрсетілген,  $\Delta G^\circ \neq 0$  болған жағдайда донор мен акцептор әртүрлі химиялық ортадан болуы мүмкін, әртүрлі элементтер немесе тіпті әртүрлі молекулалар болуы мүмкін. Жалпы жағдайда реорганизация энергиясы элементтердің иондық радиустарының өзгерісін ғана анықтап қоймайды, бірақ сонымен қатар, ең жақын лигандтар мен жүйені сольватациялайтын еріткіштердің молекулаларын реорганизациялауды да ескереді.

1. (*График 4*)-тің бастапқы күйіне сәйкес келетін парабола арқылы өтетін декарттық координата жүйесін енгізейік. Осылайша, бірінші параболаның теңдеуі  $y = x^2$ . Екінші параболаның теңдеуін  $y = f(x)$  (теңдеу  $a, b$  параметрлеріне тәуелді болуы мүмкін) түрінде жазыңыз.
2. Екі параболаның қиылысу нүктесін табыңыз (жауабыңыз  $a, b$  параметрлеріне қатысты болады).
3.  $a$  мен  $b$  параметрлерін  $\lambda$  мен  $\Delta G^\circ$  арқылы өрнектеңіз. Сосын  $\Delta G^\ddagger$ -ді (белсендіру энергиясы)  $\lambda$  мен  $\Delta G^\circ$  арқылы өрнектеңіз.

$\Delta G^\ddagger$  үшін алған мәніміз 1956 жылы Рудольф Маркус шығарған Маркус теориясының негізі болып табылады. Егер  $\Delta G^\circ$  белгіленген  $\lambda$ -мен түрлендірсе, үш параболаны алуға болады: А, В және С (*схема 5*). Салыстырмалы үлкен емес (бірақ теріс)  $\Delta G^\circ > -\lambda$  (парабола А),  $\Delta G^\ddagger > 0$ . Алайда  $\Delta G^\circ$  теріс бола берген сайын,  $\Delta G^\circ = -\lambda$  болғанда (парабола В), белсендіру энергиясы нөлге тең болады. Басқашалап айтқанда,  $\Delta G^\circ$  теріс болған сайын, электронның трансфер үдерісі тезірек өтеді. Моельдің мұндай болжамы тәжірибелік бақылауларға сәйкес келді.

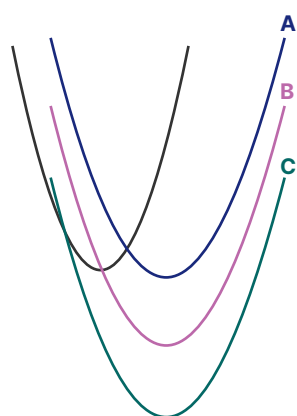


Схема 5

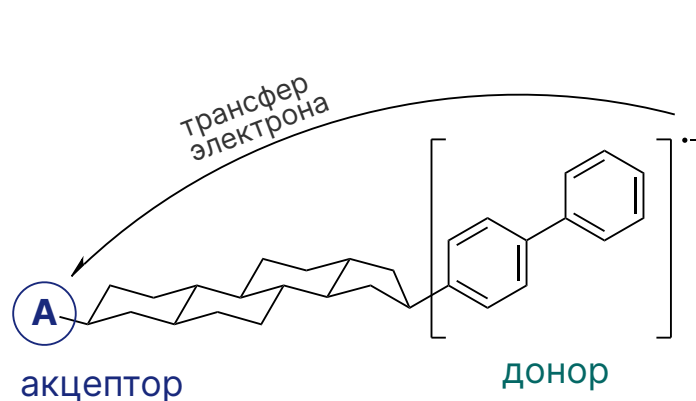
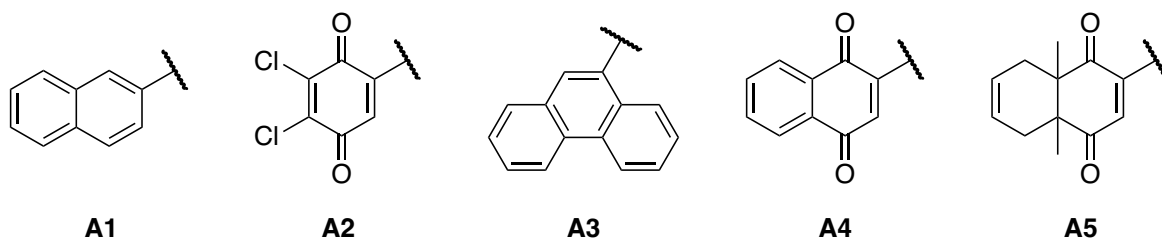


Схема 6

Алайда Маркус теориясының бір кемшілігі болды — егер  $\Delta G^\circ$ -ты ары қарай төмендете берсе, белсендіру энергиясы қайтадан оң болып кетеді (парабола C), ал бұл электрондарды трансфер жылдамдығы баяулайды дегенді білдіреді. Ол кезде  $\Delta G^\circ$  азаюы реакцияның баяулауына алып келетін бірде бір жүйе белгілі болған жоқ еді. Чикаго университетінің профессоры Герхард Клосс Аргонн ұлттық зертханасынан Джон Миллермен бірге аталмыш *Marcus inverted region*-ды байқап, Маркустың теориясын дәлелдеген уақыттан бері шамамен 30 жыл өтті.



4. Клосс пен Миллер акцептор рөліне түсетін молекулаларды түрлендіріп Сұлба 6-да көрсетілген жүйені қолданды. A1-A5 акцепторларын  $\Delta G^\circ$ -дың кемуі (азырақ терістен көбірек теріске дейін) бойынша қатарға тізіңіз.

2016 жылы Базель университетінен (Швейцария) Оливер Венгердің тобының мақаласы шықты, онда донор мен акцептор арасындағы қашықтықтың ерітінділердегі электрон трансфер жылдамдығына әсері зерттелді. Олар мәндерімен ғана ерекшеленетін үш ұқсас молекуланы ( $n = 1, 2, 3$ ) синтездеді (7-суретті қараңыз).

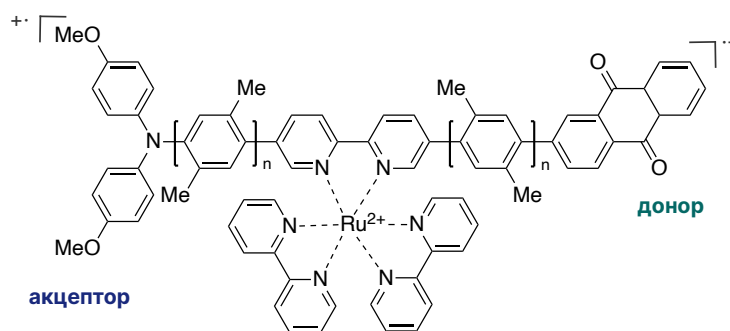


Рисунок 7

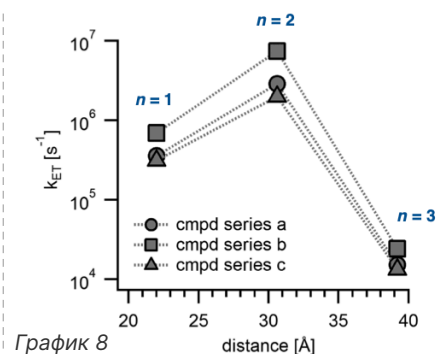


График 8

5. Бұл үдерістер үшін  $\Delta G^\circ$  тізбектің ұзындығына мүлдем тәуелді емес және ол теріс мәнді шама болып шықты. Дей тұра, электронның трансфер үдерісінің жылдамдығы  $k_{ET}$  айтарлықтай түрленеді (График 8). Графике 8 байқалатын  $k_{ET}$ -тің  $n$ -ға тәуелділігін қалай түсіндіруге болады?

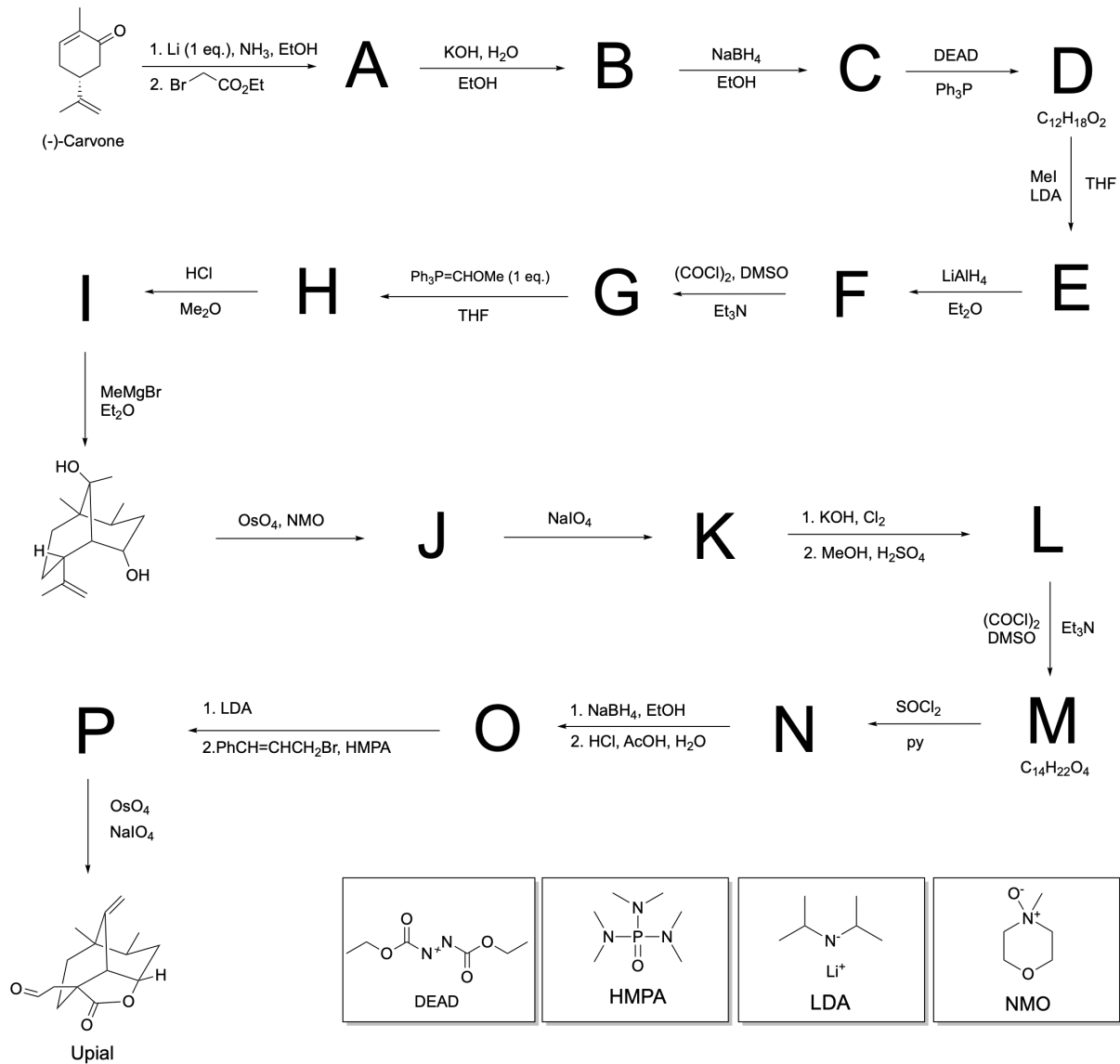


## №7 Есеп. Гавайидағы Губка Боб

7.1	7.2	7.3	7.4	Барлығы	Үлесі(%)
16	2	2	2	22	12

Юпиаль - Гавайидағы Оаху аралына жақын жерде өмір сүретін *Dysidea fragilis* ысқышынан 1979 жылы бірінші рет алынған нонизопреноидты сесквитерпен.

Юпиальдің молекуласы синтетикалық химик-органиктер үшін өзінің аралық циклдер мен көпіршелерден тұратын теңдесіз құрылымымен қызығушылық тудырады. Бұл есепте біз (-)-карвоннан бастап 17 кезеңнен тұратын юпиальдің толық синтезін жасаған ғалым Майкл Ташнердің амалын қарастыратын боламыз.



- А қосылысының ИҚ спектрінде (-)-карвонның  $1685\text{ см}^{-1}$ -дегі жіңішке интенсивті шыңның  $1725\text{ см}^{-1}$ -ге жылжуы байқалады.
- С қосылысының  $^1\text{H-NMR}$  спектрінде D-ге ауысқанда жоқ болып кететін 12 ppm-де синглет бар.
- L-дың түзілу реакциясы галоморфты реакция кезеңін қамтиды.

1. А-Р құрылымдарын анықтаңыз (стереохимияларын көрсету міндетті емес).
2. I-дан H-тің түзілу механизмін ұсыныңыз.
3. N-нен M-нің түзілу механизмін ұсыныңыз.
4. А қосылысының ИҚ спектрінде (-)-карвонның  $1685\text{ см}^{-1}$ -дегі жіңішке интенсивті шыңның  $1725\text{ см}^{-1}$ -ге жылжуын түсіндіріңіз.